

High molecular weight cationic polymers, preparation method and uses thereof

Patent number: FR2812295 **Also published as:**
Publication date: 2002-02-01  WO0210225 (A1)
Inventor: HUND RENE; FAVERO CEDRICK; LYOT PIERRE
Applicant: SNF (FR)  US2004030039 (A1)
Classification:
- **international:** C08F226/04; C08F2/32; C02F1/56; C08F226/04;
C08F220/56
- **european:** C08F2/18; C08F2/32; C08F26/04
Application number: FR20000010092 20000727
Priority number(s): FR20000010092 20000727

[Report a data error here](#)

Abstract of **FR2812295**

The invention concerns a method for preparing high molecular weight cationic polymers based on dialkyl diallyl ammonium salts in bead form by reverse suspension polymerisation. Said method uses a monomer or a mixture of monomers based on dialkyl diallyl ammonium salts at a concentration ranging between 67 and 77 wt. % and preferably between 68 and 72 wt. % of active substance. Said method enables to polymerise said type of monomer without developing specific stabilising system, without seeded polymerisation, without even adding surfactants to the formulation, without distillation in certain important cases, and while avoiding any risk of solidification. The invention also concerns the resulting polymers and their industrial use, in particular paper making, water treatment, mining, cosmetics, textile, and generally in all industrial techniques of coagulation/flocculation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

(11) N° de publication :
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 00 10092

(51) Int Cl⁷ : C 08 F 226/04, C 08 F 2/32, C 02 F 1/56 // (C 08 F
 226/04, 220:56)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 27.07.00.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : SNF Société anonyme — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.02.02 Bulletin 02/05.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : HUND RENE, FAVERO CEDRICK et LYOT PIERRE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET M RICHEBOURG.

(54) POLYMERES CATIONIQUES DE HAUT POIDS MOLECULAIRE, PROCEDE POUR LEUR PREPARATION, ET LEURS APPLICATIONS.

(57) La présente invention se rapporte à un procédé de préparation de polymères cationiques de haut poids moléculaire à base de sels de dialkyl dialkyl ammonium sous forme de perles par la technique de polymérisation en suspension inverse.

Ce procédé utilise un monomère ou un mélange de monomères à base de sels de diallyl dialkyl ammonium, à une concentration comprise entre 67 et 77 % et préférentiellement entre 68 et 72 % en poids de matière active.

Ce procédé permet de polymériser ce type de monomères sans développement de système stabilisant spécifique, sans polymérisation ensemencée, sans même d'ajout de tensioactifs à la formulation, sans distillation dans certains cas importants, et en évitant tout risque de prise en masse.

L'invention concerne également les polymères obtenus et leurs applications dans l'industrie, notamment du papier, du traitement de l'eau, de l'industrie minière, des cosmétiques, du textile, et de manière générale dans toutes les techniques industrielles de coagulation/ flocculation.

FR 2 812 295 - A1



2812295

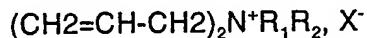
1

Polymères cationiques de haut poids moléculaire, procédé pour leur préparation, et leurs applications.

- 5 L'invention concerne le secteur technique de la polymérisation en suspension inverse qui consiste en la polymérisation d'une phase de monomères hydrosolubles dispersée sous forme de gouttelettes dans une phase hydrophobe en présence d'espèces stabilisantes. Ces gouttelettes polymérisent par la présence d'espèces initiatrices de polymérisation (amorceurs) permettant de transformer ces gouttes de liquide en gel mou composé majoritairement d'eau et de polymère. L'eau est ensuite éliminée du gel par distillation azéotropique afin de permettre la séparation d'une phase solide, polymérisée sous forme de billes, d'une phase hydrophobe. Les billes sont ensuite amenées à leur forme définitive par le biais d'un ultime séchage permettant d'éliminer les restes de phase hydrophobe.
- 10
- 15

Plus précisément, la présente invention se rapporte à un procédé de polymérisation en suspension inverse de polymères cationiques de haut poids moléculaire à base de sels de dialkyl diallyl ammonium. L'invention concerne également les polymères obtenus et leurs applications dans l'industrie.

20 Par sels de diallyl dialkyl ammonium, l'invention comprend tous les composés de formule générale :



25 X⁻ : un halogénure pouvant être bromure, chlorure, iodure, fluorure, ou n'importe quel contre ion de charge négative.

R₁ et R₂ : indépendamment un hydrogène ou une chaîne alkyle contenant de 1 à 10 carbones.

Le monomère préféré de cette invention est le chlorure de diallyl dimethyl ammonium ou DADMAC.

2812295

2

L'art antérieur

Les procédés de synthèse de billes de polymères hydrosolubles à partir de monomères hydrosolubles éthyéniquement insaturés sont connus depuis les années 50. Les techniques utilisées et les espèces stabilisantes nécessaires ont en été décrites au travers de nombreux brevets. On citera pour exemple les brevets DE 1110869 de 1959, US 2,982,749 de 1961, FR 2383200 de 1977, US 4,164,613 de 1977, ou encore FR 2360612 de 1977.

La synthèse de polymères hydrosolubles à partir de sels de diallyl dialkyl ammonium a été décrite par les travaux de Butler sur la polymérisation des composés diallylés dans une série de publications effectuées entre 1949 et 1957 (Butler, J. Am. Chem. Soc.).

De par leur structure chimique, ces polymères ont donné lieu à de nombreuses recherches. L'un des principaux problèmes techniques rencontrés par l'industrie lors de la polymérisation de sels de diallyl dialkyl ammonium est leur faible réactivité qui ne permet pas d'obtenir de manière satisfaisante des polymères sous forme solide et de très haut poids moléculaire. Cependant une forte demande commerciale existe, dont la solution n'a pas été apportée par l'art antérieur.

A l'origine des principales avancées relatives à ce type de composés, la société Calgon™ a développé des méthodes permettant d'optimiser les performances de ces polymères lors de leur utilisation. Concernant les procédés de coagulation et/ou flocculation, elle a, en particulier, préconisé à ses clients d'injecter les polymères d'halogénures de diallyl dialkyl ammonium en poudre directement dans la suspension à traiter (c'est à dire sans étape de pré-dissolution). Le brevet US 4,654,378 décrit le procédé de production d'homopolymères de chlorure de diallyl dimethyl ammonium sous la forme sèche par la technique de polymérisation UV. Le produit ainsi préparé se présente sous forme de granules s'écoulant librement et présentant une vitesse de dissolution très élevée. Un tel procédé est, toutefois, techniquement très difficile à extrapoler en vue de productions à grande échelle.

2812295

3

L'utilisation du polyDADMAC sous forme de particules solides a également été décrite par plusieurs références bibliographiques. On citera :

5 - Le brevet JP 49092855 qui décrit l'utilisation de coagulants et de flocculants organiques sous forme de particules solides, ayant un poids moléculaire compris entre 20,000 et 10,000,000, tels que les polyamines, les polyDADMAC, les polyéthylène imines, les dérivés cationiques de polyacrylamide... Le polymère est ajouté à l'état solide (taille de particules comprise entre 0,01 et 1mm) directement dans la cuve de coagulation ou flocculation. Les polymères ainsi utilisés présentent une efficacité supérieure par rapport à un ajout conventionnel en solution.

10 - Ce même procédé de coagulation a par la suite été décrit dans le JP 60202787 avec utilisation du polyDADMAC comme agent de coagulation et a également été repris par le brevet EP 536194.

15 15 Parmi les solutions industrielles envisageables pour la production sous forme solide de polymères de sels de diallyl dialkyl ammonium, la voie la plus prometteuse est suggérée par le brevet US 4,158,726. Cette voie consiste en la préparation de billes de polymères hydrosolubles à partir de monomères cationiques par polymérisation en suspension inverse.

20 20 **Problème technique :**

Cependant, un des principaux problèmes rencontrés par l'industrie lors de la fabrication de perles de polymères de sels de diallyl dialkyl ammonium vient du risque important de prise en masse ou de formation d'agrégats de gels de polymères, plus particulièrement au cours de l'étape de distillation azéotropique. Ceci se traduit par la perte de tout ou partie de la production.

25 De ce fait, la synthèse de billes de polymères de sels de diallyl dialkyl ammonium a toujours nécessité une évolution de la technique de polymérisation en suspension inverse pour remédier à ces problèmes.

2812295

4

Dans l'art antérieur, les évolutions apportées sont les suivantes :

- Le brevet EP 0233014 utilise la technique de polymérisation ensemencée pour faire des billes stables. Ce brevet montre qu'il est difficile de faire des billes de poly halogénures de diallyl dialkyl ammonium directement car cela résulte en la formation d'agrégats (exemple 4 appliqué au DADMAC). Par cette méthode de polymérisation ensemencée, il est alors possible de soumettre la suspension de gel mou à une distillation azéotropique sans risque de formation d'agrégats.
- 5 - Le brevet EP 0495312 ajoute un émulsifiant en plus du stabilisant polymérique à la formulation afin d'éviter une fois encore les phénomènes d'agrégation. Il constate qu'effectivement, une polymérisation selon les procédés standards de suspension inverse c'est à dire sans ajout d'émulsifiant mène dans le cas du DADMAC à une haute fréquence de prise en masse ; Les poids moléculaires obtenus restent inférieurs à 3,000,000 pour des temps de polymérisation supérieurs à 5 heures.
- 10 - Le brevet DE 3709921 quant à lui développe un stabilisant polymérique spécifique afin de conserver un procédé standard de polymérisation en suspension inverse, même pour les billes de polyDADMAC. Les billes sont ainsi obtenues sans aucun agrégat mais avec un temps de polymérisation de 17 heures suivi par une distillation azéotropique, ce qui rend l'industrialisation de ce procédé économiquement peu viable.
- 15 - Le brevet US 4,833,198 utilise un mélange spécifique de stabilisants polymériques et de stabilisants inorganiques afin de remédier aux problèmes d'agrégation des billes. Le champ d'application de ce système de stabilisants englobe les billes de polyDADMAC bien qu'aucun exemple spécifique n'apparaisse.
- 20 -
- 25 -

2812295

5

Description de l'invention

Selon l'invention, il a été trouvé de manière surprenante qu'il est possible de préparer des billes ou perles (« beads ») de très haut poids moléculaire de polymères à base d'un, ou d'un mélange de sels de diallyl dialkyl ammonium 5 selon un procédé standard de polymérisation en suspension inverse en utilisant le monomère ou le mélange de monomères de sels de diallyl dialkyl ammonium à une concentration comprise entre 67 et 77 % et préférentiellement entre 68 et 72 % en poids de matière active (de façon standard, ce type de composés, dont le plus utilisé est le DADMAC, sont 10 commercialisés au contraire en solution à des concentrations comprises entre 62 et 65 %).

Ce procédé ne nécessite pas de développement de système stabilisant spécifique, ni de polymérisation ensemencée ni même d'ajout de tensioactifs à la formulation. Les perles ou billes de sels de diallyl dialkyl ammonium 15 peuvent donc parfaitement être réalisées en accord avec la description du procédé du brevet US 4,158,726.

Cette gamme de concentration permet de synthétiser de façon surprenante, sous forme de billes, des polymères de très haut poids moléculaire encore jamais réalisés pour ce type de monomères. Par exemple, les 20 homopolymères de DADMAC obtenus par l'invention ont des poids moléculaires qui peuvent facilement atteindre 2,5 millions et aller jusqu'à 30 millions.

De plus, de manière surprenante, la sélection de cette fourchette de matière active en sels de diallyl dialkyl ammonium permet également de réduire les 25 temps de polymérisation à moins de 2 heures et généralement à moins de 1 heure alors que les procédés classiques décrivent des temps de polymérisation supérieurs à 5 heures et pouvant aller jusqu'à 18 heures.

Un autre aspect de cette invention est l'influence qu'a la concentration en matière active (67 - 77 %) en sels de diallyl dialkyl ammonium sur la texture 30 de la bille en fin de polymérisation. Grâce à cette gamme de matière active, il est possible de façon surprenante de s'affranchir de l'étape de distillation

2812295

6

azéotropique autrefois critique, car la bille est déjà dure ce qui simplifie le procédé de synthèse, permettant de fait un gain substantiel de temps, d'énergie et d'investissement.

L'invention concerne également un procédé de préparation de perles hydrosolubles de polymères ramifiés de sels de diallyl dialkyl ammonium de haut poids moléculaire. La condition de formulation de ces polymères ramifiés étant de ne pas descendre la matière active de la phase aqueuse en dessous de 67 % et de ne pas excéder 77 % en poids. Les ramifiants utilisables sont le N-méthylol acrylamide, le méthylene bis acrylamide, la triéthanol amine, et tout autre composé multifonctionnel susceptible de ramifier. On pourra aussi utiliser un des ramifiants connus des composés diallylés tels que le chlorure de methyl triallyl ammonium, la triallylamine, le chlorure de tetraallyl ammonium, le tetra allyl éthylène diamine, et plus généralement tous les composés polyallylés. Il est également possible de faire des polymères post réticulés comme décrits dans le brevet WO 00/14124.

Un autre aspect de l'invention concerne l'ajout possible d'un polymère dans la charge initiale afin de faire un mélange de polymères dans la bille finale. Le polymère étant dissous dans la phase aqueuse avant dispersion de cette dernière dans la phase hydrophobe, et le polymère pouvant être sous forme liquide, cela ne peut pas être assimilé à de la polymérisation ensemencée qui nécessite une étape d'absorption du monomère. Les polymères utiles pour les mélanges avec les polymères de sels de diallyl dialkyl ammonium sont tous les polymères hydrosolubles et particulièrement ceux de type acrylique et tous leurs copolymères cationiques, anioniques et non ioniques connus. Les coagulants organiques du type polyéthylène imine, polyvinylamine, polyamine à base d'épichlorhydrine, résine dicyandiamide, résine mélamine formaldéhyde peuvent aussi être ajoutés pour le mélange ainsi que les polyélectrolytes inorganiques comme par exemple des polychlorures d'aluminium, des chlonures d'aluminium, des sulfates d'aluminium, et analogues.

2812295

7

Parallèlement à l'invention, il a été constaté qu'en conservant une concentration en matière active de la phase aqueuse comprise entre 67 % et 77 %, il est également possible de s'affranchir de l'étape de distillation lors de la copolymérisation d'halogénures de diallyl dialkyl ammonium avec tout autre monomère hydrosoluble (quaternisé, salifié ou non) susceptible de copolymériser comme par exemple l'acrylamide et ses dérivés, le méthacrylamide et ses dérivés, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonate (AMPS), le (meth)acrylate de diméthyl aminoéthyl, le (meth)acrylamido propyl trimethyl ammonium, la N-vinyl pyrrolidone, et analogues, et d'obtenir des polymères hydrosolubles sous forme de billes dans une gamme très large de poids moléculaires (10,000 - 30,000,000).

La présente invention concerne plus précisément les procédés qui viennent d'être décrits et leurs modes de réalisation et variantes.

15 L'invention concerne encore les polymères obtenus en billes par ces procédés ainsi que leurs applications dans l'industrie ; on citera de façon non limitative : l'industrie du papier, le traitement des eaux (potables ou usées), les techniques de coagulation / flocculation, l'industrie minière, l'industrie des cosmétiques, l'industrie textile...

20 EXEMPLES

Les polymères Pn et Xn ont été préparés selon la technique de polymérisation en suspension inverse telle que décrite dans le brevet US 4,158,726.

25 Les conditions de polymérisation pour ces 15 essais sont strictement identiques avec utilisation d'un amorceur connu du DADMAC comme le tertiobutyl hydroxy peroxyde (TBHP) ou le V50 (le dihydrochlorure de 2,2'-azobis[N-(2-hydroxyethyl)-2-méthylpropionamidine]) en accord avec le brevet US 4,158,726.

30 La teneur en matière active dans la suspension peut être comprise entre 0 et 60 % cependant les essais ont été réalisés en utilisant une formulation à 25% de matière active.

2812295

8

- La phase aqueuse :

Un chelatant (EDTA (acide éthylene diamine tétraacétique), Versenex™ 80...) est ajouté à la phase aqueuse qui est ensuite ajustée à pH 4.

- La phase hydrophobe :

- 5 Le milieu de dispersion est un liquide hydrophobe insoluble dans la phase aqueuse. Pour des raisons écologiques et toxicologiques, les essais utilisent un hydrocarbure aliphatique formant un azéotrope avec l'eau (pour la déshydratation des essais X1 et X2).

- Le stabilisant de la dispersion :

- 10 L'intérêt de la présente invention réside en ce que l'on peut utiliser la plupart des stabilisants connus des suspensions inverses (par exemple ceux décrits par les brevets US 2,982,749, US 4,158,726, GB 1482515 et GB 1329062) sans que cela interfère de façon significative sur les résultats observés. Le stabilisant peut donc être n'importe quel stabilisant polymérique mais peut aussi être un stabilisant inorganique ou un mélange des deux. Il est également possible d'ajouter un tensioactif.

- 20 Avant polymérisation, le stabilisant est ajouté à la phase hydrophobe. Cette phase est ensuite dégazée 30 minutes à l'azote sous agitation (200 tpm). La phase aqueuse est ensuite dispersée puis polymérisée. Les durées de polymérisation sont variables et sont résumées dans le tableau suivant. En fin de polymérisation, les billes sont séparées de la phase hydrophobe par filtration sur tamis à 50 µm sans étape préalable de déshydratation (sauf pour X1 et X2). Les billes sont nettoyées de leurs restes de phase hydrophobe par un ultime séchage à l'étuve (24 heures à 50°C). Les billes sont de forme sphérique de diamètre compris entre 50 µm et 1000 µm avec une distribution généralement centrée sur 350 µm. Une optimisation des conditions de polymérisation sera accessible à l'homme de métier selon ses connaissances personnelles, ou à l'aide d'essais simples de routine. Il lui sera ainsi possible de jouer sur les doses d'amorceurs et sur l'ajout éventuel d'additifs ou d'agents de transfert.

2812295

9

Exemple 1 :

On a comparé les résultats obtenus par polymérisation en billes en fonction de la concentration du DADMAC et/ou du temps de polymérisation (Tab 1), avec ceux des polymères en perles décrits dans l'art antérieur (Tab 2).

5 Tableau 1

Source	Concentration du DADMAC	Durée de polymérisation	Poids moléculaire
X 1	62%	1 heure	Prise en masse durant la déshydratation
X 2	62 %	8 heures	Agrégats en cours de déshydratation, 520 000
INVENTION	P1	67%	45 minutes
	P2	69%	45 minutes
	P3	72%	45 minutes
	P4	76%	45 minutes
	P5	67%	1 heure
	P6	69%	1 heure
	P7	72%	1 heure
	P8	76%	1 heure
	P9	67%	1 heure 45
	P10	69%	1 heure 45
	P11	72%	1 heure 45
	P12	76%	1 heure 45
X 3	85%	1 heure 45	Agrégats en cours de polymérisation , 2 160 000

2812295

10

Tableau 2

Source	Concentration du DADMAC	Durée de polymérisation	Poids moléculaire
DE 3709921	60%	17 heures	« K WERT » (valeur K) = 99 → ≤ 300 000
EP 0233014	60%	Non spécifiée	IV(viscosité intrinsèque) = 0,98 dl/g → 800 000
EP 0495312	85%	6 heures	2 250 000
	90%	6 heures	1 740 000
	90%	6 heures	1 630 000
	85%	6 heures	2 340 000
	90%	6 heures	2 270 000
	80%	6 heures	1 340 000

EXEMPLE 2

5 A la place d'un homopolymère de DADMAC, un copolymère acrylamide
 DADMAC à 70 mole pour cent cationique est préparé en utilisant un
 DADMAC à 77% et une solution commerciale d'acrylamide à 50%. La
 concentration en matière polymérisable est de 70 %.

10 La polymérisation dure 45 minutes et le poids moléculaire des billes de
 copolymère est supérieur à 20 000 000. L'ajout d'agent de transfert du type
 mercaptoethanol permet de contrôler le poids moléculaire et ainsi en utilisant
 la même formulation de le limiter à 3 560 000.

EXEMPLE 3

L'homopolymère de DADMAC est dans cet exemple ramifié par 5000
 ppm de chlorure de methyl triallyl ammonium, ramifiant du DADMAC

2812295

11

largement décrit dans la littérature (J.E Morgan, M.A. Yorke, J.E. Boothe, ,
Adv. Chem. Ser. (1980), 187 (Ions Polym.), 235-252).

Le DADMAC utilisé est à 70%. La polymérisation dure 1 heure. Le poids moléculaire du polymère est de 7 730 000.

5 **EXEMPLE 4**

150 g de DADMAC à 85 % et 32,1 g de polyamine (à base d'épichlorhydrine et de diméthylamine) à 70% sont mélangés. Le pH de la solution est ajusté à 4 après ajout d'EDTA. La teneur en matière polymérisable de la phase aqueuse est de 69.6 % et la teneur en matière
10 active dans la suspension est de 25 %. La polymérisation dure 1 heure 30 et le poids moléculaire moyen du mélange est de 3 140 000.

En conclusion, les différents polymères réalisés selon le procédé de l'invention, qui l'illustrent sans toutefois la limiter, présentent les améliorations
15 obtenues aussi bien au niveau des temps de polymérisation (< 2 heures) que des poids moléculaires atteints (> 2 500 000).

EXEMPLE 5

Des tests comparatifs de coagulation – flocculation ont été mené sur une eau
20 synthétique. Une comparaison est réalisée entre les produits de l'invention et des produits vendus commercialement.

Afin de comparer dans des conditions similaires l'efficacité des différents polymères, tous ont été préparés en solutions diluées (forme la plus commune commercialement). Cependant, une utilisation sous forme sèche
25 est possible et même avantageuse.

Les poids moléculaires des polyDADMAC utilisés dans cette étude sont estimés en se basant sur le système d'évaluation du brevet WO 00/09453. Cette méthode, bien qu'approximative, permet de faire une comparaison rapide des poids moléculaires des différents produits testés.

2812295

12

L'eau "synthétique" de l'exemple est préparée à partir d'eau du robinet à laquelle on ajoute 0,015 g/l d'acide humique et 2 g/l de kaolin.

Les tests sont réalisés dans une colonne en verre rétroéclairée permettant de mesurer un temps de sédimentation entre deux marques espacées de 5 26 cm.

Le dosage en polyDADMAC est de 6 ppm. Le floculant utilisé est un copolymère acrylamide/acide acrylique de haut poids moléculaire 10% anionique vendu commercialement par le déposant. La dose ajoutée est de 0,5 ppm.

10

Viscosité à 20%	Poids moléculaire	origine	forme	coagulant seul	coagulant + floculant
100 cps	100 000	FL 45 CLV™	Liquide	14,9 cm/min	Non réalisé
720 cps	720 000	FL 45 VHM™	Liquide	19,0 cm/min	Non réalisé
760 cps	760 000	Percol 368™	Bille	20,0 cm/min	24,0 cm / min
780 cps	800 000	Invention	Bille	22,5 cm/min	25,0 cm / min
11 500 cps	> 10 000 000	Invention	Bille	24,0 cm/min	26,4 cm / min
97 000 cps	> 20 000 000	Invention	Bille	27,4 cm/min	30,6 cm / min

FL 45 CLV et FL 45 VHM sont des homopolymères de DADMAC en solution commercialisés par la société SNF™.

Percol 368 est un homopolymère de DADMAC sous forme de perles commercialisé par la société CIBA SC™.

2812295

13

Les viscosités sont des viscosités Brookfield™ mesurées avec les modules LV 2, 3 ou 4 et à la vitesse de 60, 30 ou 12 tours par minute selon les polymères.

EXEMPLE 6

- 5 Des tests d'égouttage sur pâte à papier ont été réalisés. La pâte à papier est fabriquée au laboratoire en mélangeant 70% de pâte de feuillus, 10% de pâte de résineux et 20% de pâte mécanique (valeur d'égouttage à blanc de 378 g).

- Ce mélange est ensuite coupé avec 20% de carbonate de calcium et dilué à 10 1,5% dans l'eau. 200 ml de cette solution sont dilués dans 360 ml d'eau. 0.2% de polyDADMAC puis 0.03 % du floculant de l'exemple 5 sont ajoutés à cette solution. La pâte floclée est alors ramenée à 1 litre afin d'effectuer un test CSF ("Canadian Standard Freeness").

- 15 La masse finale égouttée permet ainsi de comparer les qualités d'égouttage des coagulants utilisés. Les résultats sont les suivants :

Nom du produit	FL 45 CLV™	FL 45 VHM™	PERCOL 368™	Invention	Invention	Invention
Viscosité à 20%	100 cps	720 cps	760 cps	780 cps	11 500 cps	97 000 cps
Masse égouttée	432 g	428 g	433 g	442 g	451 g	474 g

EXEMPLE 7

- 20 Des tests comparatifs de coagulation – flocculation ont été mené sur une eau synthétique. Une comparaison est réalisée entre plusieurs polyDADMAC sous forme bille de différents poids moléculaires.

2812295

14

L'eau artificielle ou "synthétique" de l'exemple est préparée à partir d'eau du robinet à laquelle on ajoute 2 g/l de bentonite.

Les tests sont réalisés dans une colonne en verre rétroéclairée permettant de mesurer un temps de sédimentation entre deux marques espacées de
5 26 cm.

Le dosage en polyDADMAC est de 6 ppm.

Viscosité à 20%	origine	forme	Vitesse de sédimentation
300 cps	Invention	Bille	22,5 cm / min
760 cps	Percol 368™	Bille	24,5 cm / min
780 cps	Invention	Bille	26,0 cm / min
11500 cps	Invention	Bille	29,2 cm / min
97 000 cps	Invention	Bille	36,0 cm / min

EXEMPLE 8

10 Des tests comparatifs de coagulation – flocculation ont été mené sur une eau usée de marbrerie (turbidité > 1500 NTU). Une comparaison est réalisée entre plusieurs polyDADMAC sous forme bille de différents poids moléculaires.

15 Les tests sont réalisés dans une colonne en verre rétroéclairée permettant de mesurer un temps de sédimentation entre deux marques espacées de 26 cm. Après 10 minutes de décantation, 40 ml de surnageant sont prélevés sur lesquels on mesure la turbidité résiduelle (en NTU : unité

2812295

17/07/08

15

standard de mesure de turbidité). Le dosage en polyDADMAC est de 5 ppm.

Viscosité à 20%	origine	forme	Vitesse de sédimentation	Turbidité (NTU)
300 cps	Invention	Bille	12,2 cm / min	12
760 cps	Percol 368™	Bille	16,6 cm / min	19
11500 cps	Invention	Bille	20,0 cm / min	21
97 000 cps	Invention	Bille	21,0 cm / min	25

5 EXEMPLE 9

Test réalisé dans les mêmes conditions expérimentales que l'exemple 8.

Le polymère utilisé est un mélange polyDADMAC / polyamine (à base d'épichlorhydrine et de diméthylamine) sous forme de billes tel que décrit en page 7 de la présente demande (I 18).

10

Viscosité à 20%	origine	forme	Vitesse de sédimentation	Turbidité (NTU)
750 cps	Invention	Bille	17,8 cm / min	7

Les résultats des exemples 5 à 8 montrent que, grâce au procédé de l'invention, l'augmentation des poids moléculaires des polymères utilisés permet une amélioration significative de leurs performances en séparation et
15 en vitesse de sédimentation.

2812295

TOP SECRET//SI

16

On peut également constater que le procédé de l'invention permet également d'obtenir, à poids moléculaire équivalent, des polymères présentant une performance accrue par rapport aux techniques déjà connues.

5 La présente invention couvre également :

- les polymères et copolymères obtenus en billes par les procédés décrits ;
- l'application des procédés et des polymères et copolymères décrits dans l'industrie, notamment l'industrie du papier, le traitement des eaux (potables ou usées), de manière générale toutes les techniques de coagulation / flocculation, l'industrie minière, l'industrie des cosmétiques, l'industrie textile, et toutes applications analogues qui seront évidentes pour l'homme de métier ;
- les produits de l'industrie du papier, du traitement des eaux (potables ou usées), des techniques de coagulation / flocculation, de l'industrie minière, de l'industrie des cosmétiques, de l'industrie textile, les produits utilisés pour le procédé Bayer™ (alumine), obtenus par la mise en œuvre des procédés et / ou des polymères et copolymères selon l'invention ;
- 10 20 ainsi que toutes les variantes soit de mise en œuvre soit du procédé, soit portant sur le ou les monomères de départ, et de manière toute variante ou adaptation qui apparaîtra clairement à l'homme de métier, au besoin en ayant recours à quelques essais de routine.

2812295

17

REVENDICATIONS

- 1 Procédé de fabrication de billes de haut et de très haut poids moléculaire de polymères à base d'un sel, ou d'un mélange de sels, de diallyl dialkyl ammonium selon un procédé de polymérisation en suspension inverse, caractérisé en ce qu'on utilise le monomère ou le mélange de monomères de sels de diallyl dialkyl ammonium à une concentration comprise entre 67 et 77 % en poids de matière active.
- 2 Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite concentration est comprise entre 68 et 72 % en poids de matière active
- 3 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que les temps de polymérisation sont réduits à moins de 2 heures et généralement à moins de 1 heure.
- 4 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il ne nécessite pas de distillation.
- 5 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que en ce que l'on ajoute un système ramifiant pour obtenir des polymères ramifiés en perles hydrosolubles de polymères de sels de diallyl dialkyl ammonium de haut poids moléculaire.
- 6 Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que les ramifiants utilisables sont le N-méthylol acrylamide, le méthylene bis acrylamide, la triéthanol amine, et tout autre composé multifonctionnel susceptible de ramifier, ou un des ramifiants connus des composés diallylés tels que le chlorure de methyl triallyl ammonium, la triallylamine, le chlorure de tetraallyl ammonium, le tetra allyl éthylène diamine, et plus généralement tous les composés polyallylés.
- 7 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'on effectue une post réticulation.

2812295

18

- 8 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'on effectue un ajout d'un polymère dans la charge initiale afin de réaliser un mélange de polymères dans la bille finale, le polymère étant dissous dans la phase aqueuse avant dispersion de cette dernière dans la phase hydrophobe, et le polymère pouvant être sous forme liquide.
- 9 Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que les polymères utiles pour les mélanges avec les polymères de sels de diallyl dialkyl ammonium sont tous les polymères hydrosolubles et particulièrement ceux de type acrylique et tous leurs copolymères cationiques, anioniques et non ioniques connus, des coagulants organiques du type polyéthylène imine, polyvinylamine, polyamine à base d'épichlorhydrine, résine dicyandiamide, résine mélamine formaldéhyde pouvant être ajoutés pour le mélange ainsi que les polyélectrolytes inorganiques comme par exemple des polychlorures d'aluminium, des chlorures d'aluminium, des sulfates d'aluminium.
- 10 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que on effectue une homopolymérisation.
- 11 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que on effectue une copolymérisation d'halogénures de diallyl dialkyl ammonium avec tout autre monomère hydrosoluble (quaternisé, salifié ou non) susceptible de copolymériser.
- 12 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que on prépare un homopolymère de DADMAC.
- 13 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que on prépare un copolymère acrylamide / DADMAC à une concentration en matière polymérisable de 70 %, la polymérisation durant moins de 2 heures.
- 14 Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'on ajoute dans la phase aqueuse un agent de transfert comme par exemple le mercaptoethanol.

2812295

2000 27/07/98

19

- 15 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que on prépare un homopolymère de DADMAC ramifié par du chlorure de methyl triallyl ammonium.
- 16 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce qu'on mélange dans la phase aqueuse le monomère de DADMAC avec une polyamine (à base d'épichlorhydrine et de diméthylamine).
- 17 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que les homopolymères de DADMAC obtenus ont des poids moléculaires qui peuvent atteindre 2,5 millions et jusqu'à 30 millions.
- 10 18 Polymères et copolymères obtenus en billes par les procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.
- 15 19 Application des procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 et des polymères et copolymères selon la revendication 18 dans l'industrie, notamment l'industrie du papier, le traitement des eaux (potables ou usées), les techniques de coagulation / flocculation, l'industrie minière, l'industrie des cosmétiques, l'industrie textile, le procédé Bayer™ (alumine).
- 20 20 Produits de l'industrie du papier, du traitement des eaux (potables ou usées), des techniques de coagulation / flocculation, de l'industrie minière, de l'industrie des cosmétiques, de l'industrie textile, obtenus par la mise en œuvre des procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 et / ou des polymères et copolymères selon la revendication 18.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2812295

N° d'enregistrement
nationalFA 591237
FR 0010092

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 161 762 A (ATLANTIC RICHFIELD CO) 21 novembre 1985 (1985-11-21) * exemples * ---	1, 2	C08F226/04 C08F2/32 C02F1/56
A	DATABASE COMPENDEX 'en ligne! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; HUNKELER D ET AL: "Investigation of the kinetics of inverse microsuspension copolymerization of acrylamide and cationic monomers" Database accession no. EIX8905040498 XP002152982 * abrégé * & THIRD CHEMICAL CONGRESS OF NORTH AMERICA; TORONTO, ONT, CAN JUN 6-10 1988, vol. 58, 1988, pages 787-791, Polym Mater Sci Eng Proc ACS Div Polym Mater Sci Eng 1988 Publ by ACS, Washington, DC, USA ---	1-20	
A	US 4 713 431 A (BHATTACHARYYA BHUPATI R ET AL) 15 décembre 1987 (1987-12-15) * exemples * * revendications * ---	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08F C02F D21H
A	US 4 077 930 A (LIM SIM KOEI ET AL). 7 mars 1978 (1978-03-07) * exemples 41, 42 * * revendications * ---	1-20	
A, D	DE 37 09 921 A (BASF AG) 6 octobre 1988 (1988-10-06) * exemples * ---	1-20	
A, D	US 4 158 726 A (KAMADA OSAMU ET AL) 19 juin 1979 (1979-06-19) * le document en entier * ---	1-20	
		-/-	

2

EPO FORM 1503 12/89 (P04/C14)

Date d'achèvement de la recherche

15 novembre 2000

Examinateur

Pollio, M

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

- X : particulièrement pertinent à lui seul
- Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
- A : arrière-plan technologique
- O : divulgation non-écrite
- P : document intercalaire

- T : théorie ou principe à la base de l'invention
- E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
- D : cité dans la demande
- L : cité pour d'autres raisons
- & : membre de la même famille, document correspondant

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2812295

N° d'enregistrement
national

FA 591237
FR 0010092

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	EP 0 495 312 A (DOW CHEMICAL CO) 22 juillet 1992 (1992-07-22) * revendication 2 * * exemples *	1-20	
A,D	EP 0 233 014 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 19 août 1987 (1987-08-19) * exemples * * revendications *	1-20	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)			

		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
		15 novembre 2000	Pollio, M
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	